

Japan Patent Office (JP)

LS # 72

## Public Report of Opening of the Patent

Opening No. of patent: S 63-303821

Date of Opening: Dec. 12, 1988

Int.Cl. code (reference)	Distinguishing mark	Adjustment No. in Office	theme
C 09 B 19/06		7344-4G	
C 03 C 8/14		6570-4G	

Request for examination: not requested

Number of items requested: 1

-----  
Name of the invention: MANUFACTURING METHOD FOR GLASS CERAMIC SUBSTRATE

Application of the patent: No. S 62-138565

Date of application: June 1, 1987

Inventor: Hisashi Dokawachi

Hitachi Kasei Kogyo K.K., Shimodate Plant, 1500, Oaza Ogawa, Shimodate-shi, Ibaragi, Japan

Inventor: Koichi Aihara

Hitachi Kasei Kogyo K.K., Shimodate Plant, 1500, Oaza Ogawa, Shimodate-shi, Ibaragi, Japan

Applicant: Hitachi Kasei Kogyo K.K.

1-1 2-chome, Nishi Shinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan

Assigned Representative: Kunihiro Wakabayashi, Patent Attorney

## Detailed Report

## 1. Name of invention

MANUFACTURING METHOD FOR GLASS CERAMIC SUBSTRATE

## 2. Sphere of the patent application

(Claim 1)

Claim 1 is regarding a manufacturing method for a glass ceramic substrate which has the following characteristics. A component containing solvent and bonding agent is added to two or more kinds of glass ceramics with different materials. They go through primary mixing at less than 3,000 cps viscosity, and secondary aggregated particles are decomposed to primary particles. Next, solvent and bonding agent are added in amounts

suitable for forming a sheet for forming tape and punching. After they go through secondary mixing at 20,000 to 50,000 cps viscosity, they are molded and sintered.

### 3. Detailed explanation of this invention (Field of industrial use)

This invention is regarding a manufacturing method for a glass ceramic substrate which has a stable shrinkage rate at sintering.

#### (Prior art)

Glass ceramic has been gaining attention since it can be sintered at temperatures less than 1000°C.

Current manufacturing methods for glass ceramics include the following examples: An appropriate amount of solvent and bonding agent is added to two or more kinds of glass ceramics with different hardness, relative weight, etc. After they are smashed and mixed, a slip is acquired. Then this slip is molded into tape by a doctor blade. After it is cut into the desired shape, it is sintered at a predetermined temperature to make a glass ceramic substrate.

#### (Problems that this invention tries to solve)

However, according to the above method, the alumina porcelain stones in the ball mill are heavy, there are the following problems. The particle size distribution of the glass ceramic is reduced during smashing and mixing because the particles are smashed between stones or between the stones and the sides of the ball mill. This destabilizes the shrinkage rate during sintering.

Glass ceramic often consists of glass powder, alumina, etc. If the hardness of each material is different, softer material is easily smashed during mixing. Because of this, the particles distribution is different before and after mixing. The shrinkage rate during sintering changes every time the material is mixed.

The object of this invention is to offer a manufacturing method for a glass ceramic substrate which is free from the above problems.

#### (Steps for solution)

This invention is regarding a manufacturing method for a glass ceramic substrate which has the following characteristics. A component containing solvent and bonding agent is added to two or more kinds of glass ceramics with different materials. They go through primary mixing at less than 3,000 cps viscosity, and secondary aggregated particles are decomposed to primary particles. Next, solvent and bonding agent are added in amounts suitable for forming a sheet for forming tape and punching. After they go through secondary mixing at 20,000 to 50,000 cps viscosity, they are molded and sintered.

In this invention, the composition of the glass ceramic may include glass powder, alumina, or zirconia are used. If necessary, magnesia, calcia, silica, etc., are also used.

The solvent may be trichlorethylene, n-butanol, terpeneol, carbitol acetate, tetrachlorethylene, or a combination of these. The bonding agent may be a co-polymer of

vinyl acetate, ethyl cellulose, nitro cellulose, epoxy resin, butylal resin, acryl resin, polyvinyl alcohol, vinyl chloride, methacrylate, etc.

In this invention, in addition to the above components, a plasticizer such as ester phthalate like DOP, DBP, BBP, triethylene glycol, polyalkylene glycol may be added.

The viscosity of the mixture in this invention should be less than 3,000 cps at primary mixing and between 20,000 to 50,000 cps at secondary mixing. It is impossible to attain the object of this invention unless the viscosity is in these ranges.

Mixing should be using a ball mill with round alumina porcelain stones.

The primary mixing should use round stones with a density between 2.0 to 7.0 g/cm<sup>3</sup> and a diameter ( $\phi$ ) in the range of 1.5 to 8.0 mm. Secondary mixing should be done using stones with density in the range of 2.0 to 6.0 g/cm<sup>3</sup> and a diameter ( $\phi$ ) in the range of 15 to 40 mm.

The inner wall of the ball mill and the surface of the round balls used for primary mixing should be coated with solvent-resistant resin such as polyamide.

Molding methods suitable for this invention include tape molding, press molding, extrusion molding, etc. Although there is no restriction on the method, tape molding is preferred. Sintering is done by conventional methods, and it is not restricted to any specific method.

(Example of practice)

Examples of practice of this invention are explained in the following.

Example of practice 1

68 wt. % of glass powder with 1.5  $\mu$ m average particle diameter consisting of a mixture of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO<sub>3</sub>, ZnO<sub>2</sub>, SrO ( not sure of the fine print, original copy is not readable), 20 wt. % of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder with 99 % purity and 1.8  $\mu$ m average particle diameter (product name is AL-45, manufactured by Showa Denko), ZnO<sub>2</sub> powder with 1.3  $\mu$ m average particle diameter (product name is MZ1000B manufactured by Daiichi Kigensho Kagaku Kogyo), and round stones made of alumina porcelain with 3.9 g/cm<sup>3</sup> density and 20 mm ( $\phi$ ) diameter were used. After they were mixed for 24 hours (secondary mixing), slip was acquired. Viscosity at secondary mixing was 30,000 cps.

Then this slip was tape-molded by a doctor blade method, and a green glass ceramic sheet 0.7 mm thick was acquired. Next, this green glass ceramic sheet was cut into 130 x 130 mm squares and sintered at 850°C electric oven to produce the glass ceramic substrates of this invention. Variability in the shrinkage rate of these glass ceramic substrates was  $\pm 0.8$  %.

Example of comparison 1

90 wt. parts of a mixture of trichlorethylene, n-butanol, and tetrachlorethylene, 9 wt. parts of butyl resin (product name is BL-2 manufactured by Sekisui Kagaku) as bonding agent, and 5 wt. parts of ester phthalate (BBP manufactured by Daihachi Kagaku) as plasticizer were added to 100 wt. parts of the glass ceramic composition in example of practice 1. This was mixed for 36 hours by the same methods (only primary mixing), and slip was acquired. Using this slip, glass ceramic substrates were acquired by

the same method as in the example of practice. Variability in the shrinkage rate of these glass ceramic substrates was  $\pm 1.5\%$ .

(Effects of this invention)

According to this invention, glass ceramic substrates with stable shrinkage rates during sintering can be manufactured.

Assigned Representative: Kunihiro Wakabayashi, Patent Attorney

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-303821

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 03 B 19/06  
// C 03 C 8/14

識別記号 庁内整理番号  
7344-4G  
6570-4G

⑭ 公開 昭和63年(1988)12月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 ガラスセラミックス基板の製造法

⑯ 特 願 昭62-138565

⑰ 出 願 昭62(1987)6月1日

⑱ 発 明 者 堂 河 内 久 司 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館工場内

⑲ 発 明 者 相 原 絃 一 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館工場内

⑳ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 若 林 邦 彦

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ガラスセラミックス基板の製造法

## 2. 特許請求の範囲

1. 材質の異なる2種以上のガラスセラミックス組成物に溶剤および結合剤を含む成分を添加し、3000 cps以下の低粘度で一次混合して二次凝集粒子を一次粒子に解粒し、ついでテープ成形およびパンチングに必要なシート特性を付与するのに要する量の溶剤および結合剤を追加、添加し、20000~50000 cpsの高粘度で二次混合した後、成形、焼成することを特徴とするガラスセラミックス基板の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は焼成収縮率の安定したガラスセラミックス基板の製造法に関する。

(従来の技術)

ガラスセラミックスは、1000℃以下の温度で焼成が可能なことにより最近特に注目を集めて

いる。

このようなガラスセラミックスの製造法としては、例えば硬度、比重等が異なる2種以上のガラスセラミックス組成物に溶剤、結合剤等を適量加え、粉砕、混合してスリップを得る。このスリップをドクターブレード法でテープ成形し、ついで所望の形状に切断した後、所定の温度で焼成してガラスセラミックス基板としている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら上記に示す方法では粉砕、混合に用いるアルミナ磁器製のボールミル内の玉石の重量が重いため、粉砕、混合時に玉石同士、玉石とボールミル内壁との衝撃などにより、ガラスセラミックス組成物の粒度分布を微粒な方向へ移行させると共に焼成収縮率を不安定にさせるという欠点を有していた。

またガラスセラミックス組成物は、ガラス粉末、アルミナ等から構成されており、これらを混合するときそれぞれの原料の硬度が異なっている場合、柔らかい原料の方が粉砕され易く、このため混合前

後で粒度分布が変化し、焼成収縮率が混合毎に変化するという欠点があった。

本発明は上記の欠点のないガラスセラミックス基板の製造法を提供することを目的とするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は材質の異なる2種以上のガラスセラミックス組成物に溶剤および結合剤を含む成分を添加し、3000 cps以下の低粘度で一次混合して二次凝集粒子を一次粒子に解粒し、ついでテープ成形およびパンチングに必要なシート特性を付与するのに要する量の溶剤および結合剤を追加、添加し、20,000~50,000 cpsの高粘度で二次混合した後、成形、焼成するガラスセラミックス基板の製造法に関する。

なお本発明においてガラスセラミックス組成物としては、ガラス粉末、アルミナ、ジルコニア等が用いられ、さらに必要に応じてマグネシア、カルシア、シリカ等が用いられる。

溶剤としては、トリクロロールエチレン、n-ブ

タノール、テルビネオール、カルビトールアセテート、テトラクロロールエチレン等又はこれらの混合物が用いられ、また結合剤としては、エチルセルロース、ニトロセルロース、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、アクリル樹脂、酢酸ビニルの共重合体、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、メタアクリレート等が用いられる。

本発明では上記成分の他に必要に応じてDOP、DBP、BBP等のフタル酸エステル、トリエングリコール、ポリアルキレングリコール等の可塑剤が添加される。

本発明における混合物の粘度は、一次混合は3000 cps以下および二次混合は20,000~50,000 cpsの範囲とされ、この粘度以外では、本発明の目的を達成することができない。

混合は一次混合、二次混合ともアルミナ磁器製のボールミルおよび玉石を用いて混合することが好ましい。

玉石は一次混合の場合、密度が2.0~7.0 g/cm<sup>3</sup>の範囲で、直径が1.5~8.0 mm(φ)の範囲のものを

用いることが好ましく、また二次混合の場合、密度が2.0~6.0 g/cm<sup>3</sup>の範囲で、直径が1.5~4.0 mm(φ)の範囲のものをを用いることが好ましい。

さらに一次混合する場合に用いるボールミルの内壁および玉石の表面を耐溶剤性の樹脂、例えばポリアミド樹脂で被覆することが好ましい。

本発明において成形する方法としてテープ成形、プレス成形、イコミ成形、押出成形等があり、特に制限はないがテープ成形することが好ましい。また焼成は通常公知の方法で行なうものとして特に制限はない。

(実施例)

以下本発明の実施例を説明する。

#### 実施例1

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaO、SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、ZnO、SrOの混合物からなる平均粒径が1.5 μmのガラス粉末68重量部、純度が99%で平均粒径が1.8 μmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末(昭和電工製、商品名AL-45)20重量部および平均粒径が1.3 μmのZrO<sub>2</sub>粉末(第1稀元素化学工業製、商品名MZ1000B)

および密度が3.9 g/cm<sup>3</sup>で、直径が2.0 mm(φ)のアルミナ磁器製の玉石を用いて24時間混合(二次混合)してスリップを得た。なお二次混合での粘度は30,000 cpsであつた。

この後スリップをドクターブレード法でテープ成形して厚さ0.7 mmのガラスセラミックスグリーンシートを得た。ついでこのガラスセラミックスグリーンシートを130×130 mmの寸法に切断し、電気炉で850℃の温度で焼成し、本発明になるガラスセラミックス基板を得た。得られたガラスセラミックス基板の焼成収縮率のばらつきは、±0.8%であつた。

#### 比較例1

実施例1と同じ材料のガラスセラミックス組成物100重量部に対し、トリクロロールエチレン、n-ブタノール、テトラクロロールエチレンの混合溶剤90重量部、結合剤としてブチラール樹脂(積水化学工業製、商品名BL-2)を9重量部および可塑剤としてフタル酸エステル(大八化学工業製のBBP)を5重量部添加し、これを従来と同

様の方法(一次混合のみ)で36時間混合したスリップを用いて実施例と同様の方法でガラスセラミックス基板を得た。得られたガラスセラミックス基板の焼成収縮率のばらつきは、 $\pm 1.5\%$ であった。

(発明の効果)

本発明によれば焼成収縮率の安定したガラスセラミックス基板を製造することができる。

代理人 弁理士 若 林 邦 彦



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**